

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3793

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/37			D 2 1 H 3/38	1 0 1
C 0 8 F 2/10	MBC		C 0 8 F 2/10	MBC
2/38	MCN		2/38	MCN
220/56	MNC		220/56	MNC
226/04	MNQ		226/04	MNQ
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)				

(21)出願番号 特願平8-12688

(22)出願日 平成8年(1996)1月29日

(31)優先権主張番号 特願平7-91185

(32)優先日 平7(1995)4月17日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 山本 敏

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 吉田 義史

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 牧野 重人

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 製紙用添加剤及びそれに有用な共重合体の製造方法

(57)【要約】

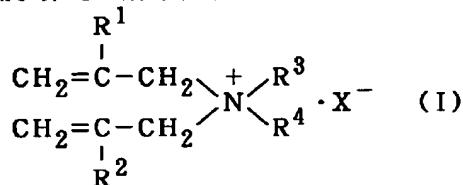
【課題】 ジアリルアミン系化合物と(メタ)アクリルアミド系化合物を反応させてなり、比較的高分子量であるが、水溶液が比較的低い粘度を示す共重合体からなる製紙用添加剤を提供し、またその共重合体の工業的有利な製造方法を提供する。

【解決手段】 ジアリルアミン系化合物、(メタ)アクリルアミド系化合物及び架橋性ビニルモノマー、又はさらに不飽和カルボン酸系化合物を構成モノマーとする共重合体を含有する製紙用添加剤。この共重合体は、ジアリルアミン系化合物を含む水溶液に、アクリルアミド系化合物及び連鎖移動剤を連続的に添加し、又はさらに不飽和カルボン酸系化合物を連続的に添加し、架橋性ビニルモノマーの存在下で反応させることにより、製造するのが有利である。

【効果】 この製紙用添加剤は、紙の地合を乱すことなく、高い紙力増強効果及び汙水性向上効果を達成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)



(式中、R¹ 及び R² はそれぞれ独立に水素又はメチルを表し、R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～8のアルキル又はアラルキルを表し、X⁻ は酸の陰イオンを表す)で示されるジアリルアミン系化合物 (A)、一般式 (II)



(式中、R⁵ は水素又はメチルを表し、R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～4のアルキルを表す)で示されるアクリルアミド系化合物 (B)、及び架橋性ビニルモノマー (X) の少なくとも三成分を構成モノマーとする共重合体を含有する製紙用添加剤。

【請求項2】共重合体が、架橋性ビニルモノマー (X) 以外の構成モノマーの合計モル量を基準に、ジアリルアミン系化合物 (A) を1～70モル%、アクリルアミド系化合物 (B) を30モル%以上、及び架橋性ビニルモノマー (X) を0.005～5モル%用いて反応させたものである請求項1記載の添加剤。

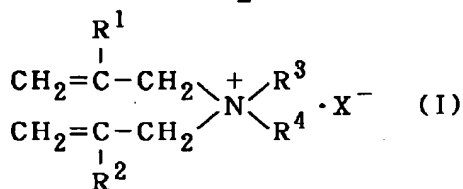
【請求項3】共重合体の構成モノマーがさらに、α、β-不飽和モノカルボン酸、α、β-不飽和ジカルボン酸及びこれらの塩類からなる群より選ばれる不飽和カルボン酸系化合物 (C) を含有する請求項1記載の添加剤。

【請求項4】共重合体が、架橋性ビニルモノマー (X) 以外の構成モノマーの合計モル量を基準に、ジアリルアミン系化合物 (A) を1～70モル%、アクリルアミド系化合物 (B) を30モル%以上、不飽和カルボン酸系化合物 (C) を20モル%以下、及び架橋性ビニルモノマー (X) を0.005～5モル%用いて反応させたものである請求項3記載の添加剤。

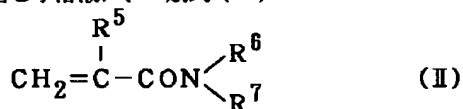
【請求項5】架橋性ビニルモノマー (X) が、トリアリルアミン若しくはその塩、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド又はメチレンビスメタクリルアミドである請求項1～4のいずれかに記載の添加剤。

【請求項6】共重合体が、重量平均分子量 10,000 から 10,000,000 の範囲にある請求項1～5のいずれかに記載の添加剤。

【請求項7】一般式 (I)



(式中、R¹ 及び R² はそれぞれ独立に水素又はメチルを表し、R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～8のアルキル又はアラルキルを表し、X⁻ は酸の陰イオンを表す)で示されるジアリルアミン系化合物 (A) を含む水溶液に、一般式 (II)



(式中、R⁵ は水素又はメチルを表し、R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～4のアルキルを表す)で示されるアクリルアミド系化合物 (B) 及び連鎖移動剤 (E) を連続的に添加し、架橋性ビニルモノマー (X) の存在下で反応させることを特徴とする、共重合体の製造方法。

【請求項8】架橋性ビニルモノマー (X) が、ジアリルアミン系化合物 (A) を含む水溶液中に存在する請求項7記載の方法。

【請求項9】架橋性ビニルモノマー (X) も、ジアリルアミン系化合物 (A) を含む水溶液に連続的に添加される請求項7記載の方法。

【請求項10】さらに、α、β-不飽和モノカルボン酸、α、β-不飽和ジカルボン酸及びこれらの塩類からなる群より選ばれる不飽和カルボン酸系化合物 (C) を連続的に添加する請求項7～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】連鎖移動剤 (E) が、アルコール、チオール又は次亜リン酸塩を含有する請求項7～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】連鎖移動剤 (E) が、連鎖移動性官能基を分子内に少なくとも2個有し、重量平均分子量 1,000 以上を有する化合物を含有する請求項7～10のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製紙用添加剤に関するものである。詳しくは、ポリ(メタ)アクリルアミド系のカチオン性又は両性共重合体を有効成分とする製紙用添加剤及びその共重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、製紙用添加剤、特に紙力増強剤が、紙及び板紙の製造に際し、重要視されてきている。

この背景としては、原木供給事情の悪化に伴い、良質の

3

パルプの使用が制限されてきたこと、及び省エネルギーや省資源の目的で古紙の再利用の必要性が一段と強まってきたことが挙げられる。その結果、紙及び板紙の改質剤としての製紙用添加剤は一層不可欠なものとなっている。

【0003】一方、抄紙機の高速化に伴う生産性の向上、あるいは紙の多様化に応じた品質向上を目的として、珪水性向上剤及び紙力増強剤への依存並びにそれらの使用範囲がさらに広まっている。かかる状況下で、製紙用添加剤は、ポリ(メタ)アクリルアミド系のものが主流となっている。

【0004】ポリ(メタ)アクリルアミド系の製紙用添加剤は、イオン性により、アニオンタイプとカチオン又は両性タイプとに分類できる。アニオンタイプとしては例えば、(メタ)アクリルアミドと、アニオン性ビニルモノマーである α 、 β -不飽和モノカルボン酸又は α 、 β -不飽和ジカルボン酸との共重合体、(メタ)アクリルアミド系共重合体の部分加水分解物などが知られている。他方、カチオン又は両性タイプには、イオン性官能基の導入方法の相違に基づいて、変性タイプと共重合タイプとがある。変性タイプとしては例えば、(メタ)アクリルアミド系共重合体のホフマン転位物やマンニッヒ変性物などがあり、一方、共重合タイプとしては例えば、カチオン性ビニルモノマーと(メタ)アクリルアミド、及び必要に応じてアニオン性ビニルモノマー又はその他の共重合しうるノニオン性ビニルモノマーを共重合してなる各種の共重合体が知られている(特開昭 60-94697号公報など)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら近年、製紙用添加剤の使用条件はますます厳しくなっていることから、従来公知のポリ(メタ)アクリルアミド系の製紙用添加剤では、添加剤としての効果の点で限界にきている。そのため、性能の向上を図るべく高分子量化などの手段が採られるが、単に高分子量化しただけでは、共重合体水溶液の粘度が過度に上昇するため、抄紙時の分散性が悪くなり、得られる紙又は板紙が地合乱れを引き起こすなどの問題点がある。このような状況で、製紙用添加剤として十分満足しうるものは、現在のところ得られていない。

【0006】本発明は、特定のカチオン性モノマーを反応させた高分子量の(メタ)アクリルアミド系共重合体含有してなり、しかも比較的低粘度の水溶液となる製紙用添加剤を提供することを目的とする。

【0007】本発明はまた、かかる製紙用添加剤として有用な水溶性共重合体を工業的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

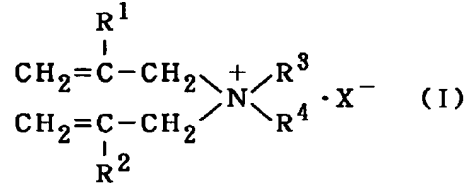
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、少なくとも以下の(A)、(B)及び(X)の三成分を構成

4

モノマーとする共重合体を含有する製紙用添加剤を提供するものである。

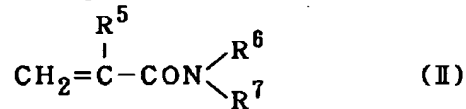
【0009】(A)一般式(I)

【0010】



【0011】(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素又はメチルを表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~8のアルキル、又はアラルキルを表し、 X^- は酸の陰イオンを表す)で示されるジアルリルアミン系化合物、(B)一般式(II)

【0012】



【0013】(式中、 R^5 は水素又はメチルを表し、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~4のアルキルを表す)で示されるアクリルアミド系化合物、及び(X)架橋性ビニルモノマー。

【0014】この共重合体は、実質的に上記のジアルリルアミン系化合物(A)、アクリルアミド系化合物(B)及び架橋性ビニルモノマー(X)の三成分を共重合させたものであってもよく、この場合はカチオン性共重合体を得られる。またこれらの構成モノマーは、さらに第四のコモノマーを含有してもよく、例えば、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びそれらの塩類から選ばれる不飽和カルボン酸系化合物

(C)を含有することができる。ジアルリルアミン系化合物(A)、アクリルアミド系化合物(B)及び架橋性ビニルモノマー(X)に加えて、不飽和カルボン酸系化合物(C)を用いた場合は、両性共重合体を得られる。

【0015】これらの共重合体の製造方法は特に限定されるものでなく、例えば、構成モノマーをすべて仕込んでから重合させることもできるが、本発明においては、以下のような方法で、構成モノマーの一部を連続的に供給しながら重合させるのが好ましい。

【0016】したがって本発明はまた、前記一般式

(I)で示されるジアルリルアミン系化合物(A)を含む水溶液に、前記一般式(II)で示されるアクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)を連続的に添加し、架橋性ビニルモノマー(X)の存在下で反応させることにより、共重合体を製造する方法をも提供する。

【0017】この際、架橋性ビニルモノマー(X)は、ジアルリルアミン系化合物(A)を含む水溶液中に存在させておいてもよいし、ジアルリルアミン系化合物(A)を

10

20

30

40

50

5

含む水溶液に、アクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)とともに、連続的に添加していくこともできる。また、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びそれらの塩類から選ばれる不飽和カルボン酸系化合物(C)をさらに構成モノマーの一部として用いることができ、この場合、不飽和カルボン酸系化合物(C)は、前記ジアリルアミン系化合物(A)を含む水溶液に連続的に添加していくのが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明において、必須の構成モノマーの一つである前記一般式(I)で示されるジアリルアミン系化合物(A)は、2級アミンの塩、3級アミンの塩又は4級アンモニウム塩である。一般式(I)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素又はメチルであり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~8のアルキル又はアラルキルであり、アルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどが挙げられ、アラルキルの例としては、ベンジルなどが挙げられる。また X^- で表される陰イオンは、無機酸、有機酸のいずれの陰イオンであってもよい。HXで表され、一般式(I)の塩を構成する酸のうち、無機酸としては、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸などが例示され、有機酸としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸などが例示される。したがって一般式(I)中、 X^- で表される陰イオンは、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、シュウ酸イオン、プロピオン酸イオンなどでありうる。

【0019】一般式(I)で示されるジアリルアミン系化合物(A)のうち、2級アミンの塩として具体的には、ジアリルアミン又はジメタリルアミンの無機又は有機酸塩が例示される。3級アミンの塩として具体的には、ジアリルメチルアミン、ジアリルエチルアミン、ジアリルブチルアミンなどの無機又は有機酸塩が例示される。また4級アンモニウム塩として具体的には、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムサルフェート、ジアリルジメチルアンモニウムブロマイド、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド、ジアリルジブチルアンモニウムクロライド、ジアリルメチルエチルアンモニウムクロライドなどが例示される。これらのジアリルアミン系化合物(A)は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0020】また、もう一つ必須の構成モノマーであるアクリルアミド系化合物(B)を表す前記一般式(II)において、 R^5 は水素又はメチルであり、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~4のアルキルであり、アルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが挙げられる。一般式(II)で示される

6

アクリルアミド系化合物(B)の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどが挙げられる。これらのアクリルアミド系化合物(B)は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0021】さらに、任意に構成モノマーとなりうる不飽和カルボン酸系化合物(C)のうち、不飽和モノカルボン酸の具体例は、アクリル酸、メタクリル酸などであり、不飽和ジカルボン酸の具体例は、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などである。また塩類の具体例としては、これら不飽和カルボン酸のナトリウム塩やカリウム塩のようなアルカリ金属塩類及びアンモニウム塩類が挙げられる。任意成分であるこれらの不飽和カルボン酸系化合物(C)を用いる場合は、それぞれの化合物を単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】本発明で用いる架橋性ビニルモノマー(X)とは、分子内に重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有し、重合時に環状構造をとらない化合物をいう。重合性炭素-炭素二重結合を2個有する二官能性ビニルモノマーとして、具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなジ(メタ)アクリレート類、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミドのようなビス(メタ)アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニルのようなジビニルエステル類、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。また重合性炭素-炭素二重結合を3個有する三官能性ビニルモノマーとしては、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、N,N-ジアリルアクリルアミドなどが挙げられ、重合性炭素-炭素二重結合を4個有する四官能性ビニルモノマーとしては、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラアリルピロメリテート、N,N,N',N'-テトラアリル-1,4-ジアミノブタン、テトラアリルアンモニウム塩などが挙げられる。これらのうち、トリアリルアミンやN,N,N',N'-テトラアリル-1,4-ジアミノブタンのようなアミン類は、遊離アミンの形で、又は塩の形で用いることができ、塩を構成する酸は、先にジアリルアミン系化合物(A)について説明したのと同様のものであることができるが、もちろんジアリルアミン系化合物(A)を構成する酸と同種でも異種でもかまわない。これらの架橋性ビニルモノマー(X)は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、トリアリルアミン又はその塩、ジビニルベンゼン及びメ

チレンビス(メタ)アクリルアミドが好ましい。

【0023】本発明による製紙用添加剤は、以上説明したジアリルアミン系化合物(A)、アクリルアミド系化合物(B)及び架橋性ビニルモノマー(X)、あるいは任意にさらに第四のコモノマー、例えば不飽和カルボン酸系化合物(C)を反応させて得られる共重合体を有効成分とするものであるが、この共重合体を製造するにあたっては、これらの各構成モノマーに加え、さらに連鎖移動剤(E)を使用するのが好ましい。連鎖移動剤

(E)の具体例としては、イソプロパノールのようなアルコール類、ブチルメルカプタンのようなチオール類、次亜リン酸塩のようなリン系化合物などの低分子系のもののほか、連鎖移動性官能基を分子内に少なくとも2個有し、重量平均分子量1,000以上を有する高分子系のものが挙げられる。高分子系連鎖移動剤における連鎖移動性官能基とは、ビニルモノマーを重合させる際に発生するラジカルを連鎖移動しうる官能基をいい、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、エポキシ基などが含まれる。高分子系連鎖移動剤として具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリンのようなポリエーテル類、ポリビニルアルコール、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸又はその塩、スチレン/マレイン酸共重合体又はそのエステル類、カルボキシメチルセルロースのような多糖類、ポリエステル類、ポリアミドポリアミン、ポリアミドエポキシのようなポリアミド類などが挙げられる。ここでいうポリアミドポリアミンとは、アミド結合とアミノ基を有するポリマーであって、例えば、二塩基性カルボン酸、尿素類及びポリアルキレンポリアミン類の反応により得ることができる。またポリアミドエポキシとは、アミド結合とエポキシ基を有するポリマーであって、例えば、二塩基性カルボン酸、尿素類及びエビハロヒドリン類の反応により得ることができる。これらの連鎖移動剤の中でも、低分子系のものとしては次亜リン酸塩類が好ましく、また高分子系のものとしては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン及びポリアミドエポキシが好ましい。もちろん、低分子系の連鎖移動剤と高分子系の連鎖移動剤を併用することもできる。

【0024】本発明により共重合体を製造するにあたり、架橋性ビニルモノマー(X)以外の構成モノマーの合計モル量、すなわち、ジアリルアミン系化合物(A)、アクリルアミド系化合物(B)、及び任意成分のコモノマー、例えば不飽和カルボン酸系化合物(C)の合計モル量を基準に、ジアリルアミン系化合物(A)の占める割合は、好ましくは1~70モル%、より好ましくは5~50モル%であり、アクリルアミド系化合物(B)の割合は、好ましくは30モル%以上、特に30~99モル%、より好ましくは50モル%以上、特に50

0~95モル%である。不飽和カルボン酸系化合物(C)は、架橋性ビニルモノマー(X)以外の構成モノマーの合計のうち0~20モル%とするのが好ましく、この不飽和カルボン酸系化合物(C)を用いる場合は通常、架橋性ビニルモノマー(X)以外の構成モノマーの合計モル量に対して1モル%以上となる。架橋性ビニルモノマー(X)の割合は、それ以外の構成モノマーの合計モル量を基準に、好ましくは0.005~5モル%、より好ましくは0.05~2モル%である。さらに連鎖移動剤(E)を用いる場合、その割合は、モノマー全量に対して好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。連鎖移動剤(E)が次亜リン酸塩などの低分子系のものである場合、架橋性ビニルモノマー(X)は、それ以外の構成モノマーの合計モル量を基準に、0.005~1モル%、さらには0.05~0.5モル%の範囲で用いるのが好ましく、また連鎖移動剤(E)が高分子系のものである場合、架橋性ビニルモノマー(X)は、それ以外の構成モノマーの合計モル量を基準に、0.01~5モル%、さらには0.1~2モル%の範囲で用いるのが好ましい。

【0025】本発明を実施するにあたり、上記化合物(A)、(B)及び(X)に加えて、あるいはさらに化合物(C)に加えて、これらの化合物と共重合可能な他のモノマー(D)を導入することもできる。このような第四成分あるいは第五成分となりうるモノマーとしては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン、酢酸ビニルのようなノニオン性モノマー、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなど、又はそれらの4級化物のようなカチオン性モノマーなどが例示される。

【0026】重合にあたっては通常の開始剤が使用できる。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムのような過硫酸塩、2, 2'-ジアミジノ-2, 2'-アゾジプロパンジ塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物、ジ- α -ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化水素のような過酸化物などが例示できる。また、公知のレドックス系開始剤、例えば過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウム又は3級アミンとの組み合わせなどを用いることもできる。重合開始剤は、モノマー全量に対して0.01~5重量%用いるのが好ましく、さらには0.05~2重量%用いるのがより好ましい。また、重合系内に存在又は混入する遷移金属の捕捉剤として、エチレンジアミン四酢酸やそのアルカリ金属塩などの、いわゆるキレート化剤を使用することも可能である。

【0027】重合は、通常10~100℃、好ましくは40~90℃の温度で、1~15時間程度行われる。この重合反応は、酸素存在下でも可能であるが、一般には窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気で行うのが好まし

い。

【0028】本発明の共重合反応を行うにあたっては、ジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液を用意し、そこへアクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)を連続的に添加し、架橋性ビニルモノマー(X)の存在下で反応させる。この際、架橋性ビニルモノマー(X)は、ジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液中に予め存在させておいてもよいし、またジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液中へ、アクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)とともに連続的に添加していてもよい。もちろん、架橋性ビニルモノマー(X)の一部を、ジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液中に予め存在させておき、残りを、アクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)とともに連続的に添加していくといった態様をとることもできる。

連続的に添加されるアクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)、あるいはさらに架橋性ビニルモノマー(X)は、ジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液中へ、それぞれ別々に添加していてもよく、またそれらのいずれか2種又はそれ以上を含む水溶液の形で添加していてもよい。不飽和カルボン酸系化合物(C)を用いる場合は、この化合物(C)もジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液中へ連続的に添加していくのが好ましく、この場合も、他の成分とは別に、又は他の成分の1種又は2種以上とともに水溶液の形で添加していくことができる。

【0029】アクリルアミド系化合物(B)及び連鎖移動剤(E)、あるいはさらに架橋性ビニルモノマー(X)及び/又は不飽和カルボン酸系化合物(C)の添加は、それぞれ等速度で行ってもよいし、異なる速度で行ってもよい。またそれぞれの添加時間は、通常30分～10時間程度の範囲から、適切な時間が選択される。

【0030】アクリルアミド系化合物(B)、連鎖移動剤(E)及び不飽和カルボン酸系化合物(C)は、それぞれの化合物自体の形で添加してもよいし、水溶液の形で添加してもよいが、一般には水溶液の形で用いられる。

【0031】なお、本発明の趣旨を損なわないかぎり、アクリルアミド系化合物(B)と連鎖移動剤(E)及び/又は不飽和カルボン酸系化合物(C)の一部を、重合反応当初から系中に添加しておいてもかまわない。さらに、ジアルキルアミン系化合物(A)、アクリルアミド系化合物(B)、架橋性ビニルモノマー(X)とともに、あるいはジアルキルアミン系化合物(A)、アクリルアミド系化合物(B)、架橋性ビニルモノマー(X)及び不飽和カルボン酸系化合物(C)とともに、それらと共重合可能な他のモノマー(D)を用いる場合、このモノマー(D)は、他の成分の全部又は一部と混合した形で連続添加してもよいし、他の成分とは別個に連続添加してもよいし、また重合反応当初から一部を系中に存在

させておいてもよい。

【0032】前述した重合開始剤、キレート化剤などの助剤を用いる場合は、いずれについても、ジアルキルアミン系化合物(A)を含む水溶液中に予め添加しておいてもよいし、また他の成分と同時に、連続的に系中へ添加していてもよい。複数の助剤を用いる場合は、すべての助剤について同じ添加方法をとることもできるし、もちろん助剤毎に別々の添加方法を採用することも可能である。

10 【0033】以上説明したような反応により、共重合体ないしは製紙用添加剤が、水溶液の形で得られる。この共重合体ないし製紙用添加剤は、一般的には重量平均分子量が10,000から10,000,000の範囲にあり、なかでも50,000から1,000,000の範囲にあるのが好ましく、さらには100,000から500,000の範囲にあるのがより好ましい。

【0034】この共重合体ないし製紙用添加剤は、製紙の際、水性パルプスラリーに添加して用いられ、通常は乾燥パルプ重量を基準に0.01～3重量%程度添加される。抄紙自体は常法に従って行われ、いわゆる酸性抄紙及び中性抄紙のいずれにも適用できる。抄紙にあたっては、本発明の製紙用添加剤を水性パルプスラリーに添加し、よく混合して抄紙すればよいが、この際、通常の抄紙において使用される薬剤、例えば硫酸アルミニウム(いわゆる硫酸バンド)、サイズ剤、サイズ定着剤、さらにはタルク、酸化チタン、ホワイターカーボン、炭酸カルシウムのような填料、他の紙力剤や歩留り向上剤などを配合することもできる。

【0035】

30 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。例中、含有量ないし添加量を表す%は、特にこだわらないかぎり重量%である。未反応モノマーの定量は、ガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーを用いた分析により行い、また、pH及び粘度は25℃において測定した。

【0036】実施例1

温度計、攪拌棒及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、50%ジアルキルアミン硫酸塩水溶液29.2g(0.1モル)、35%トリアルキルアミン硫酸塩水溶液0.8g及びイオン交換水151gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が65℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60～70℃に保ちながら、50%アクリルアミド水溶液56.9g(0.4モル)及び1%次亜リン酸ナトリウム水溶液50.5gを、並行してそれぞれ3時間かけて反応系内に滴下した。その後60～70℃で5時間保温して、反応を完結した。

50 【0037】未反応モノマーの定量により、ジアルキルア

11

ミン硫酸塩の反応率は95%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%の水溶液で、pH3.1、粘度32psであった。

【0038】実施例2

実施例1で用いたのと同じ装置に、60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液27.0g(0.1モル)、35%トリアリルアミン塩酸塩水溶液0.8g及びイオン交換水72gを仕込み、塩酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含としたあと、内温が65℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g(0.4モル)及び次亜リン酸ナトリウムを370mg含む水溶液79gを、4時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温して、反応を完結した。

【0039】未反応モノマーの定量により、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの反応率は99%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH3.2、粘度68psであった。

【0040】実施例3

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液43.9g(0.15モル)、35%トリアリルアミン硫酸塩水溶液0.8g及びイオン交換水68gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含としたあと、内温が65℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム340mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを24.9g(0.35モル)及び次亜リン酸ナトリウムを850mg含む水溶液76gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温して、反応を完結した。

【0041】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン硫酸塩の反応率は93%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH3.0、粘度25psであった。

【0042】実施例4

実施例1で用いたのと同じ装置に、60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液40.4g(0.15モル)、35%トリアリルアミン塩酸塩水溶液0.8g及びイオン交換水56gを仕込み、塩酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含としたあと、内温が65℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム340mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、50%アクリルアミド水溶液49.8g(0.35モル)及び1.3%次亜リン酸ナトリウム水溶液50.7gを、並行してそれぞれ4時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温して、反応を完結した。

【0043】未反応モノマーの定量により、ジアリルジ

12

メチルアンモニウムクロライドの反応率は99%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH3.4、粘度33psであった。

【0044】実施例5

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液29.2g(0.1モル)及びイオン交換水36gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含としたあと、内温が75℃になるまで昇温した。過硫酸カリウム680mgを添加し、内温を70~80℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g(0.4モル)及びメチレンビスアクリルアミドを230mg含む水溶液57g、並びに1%次亜リン酸ナトリウム水溶液50.5gを、並行してそれぞれ5時間かけて反応系内に滴下した。その後70~80℃で5時間保温して、反応を完結した。

【0045】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン硫酸塩の反応率は94%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH2.9、粘度74psであった。

【0046】実施例6

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液26.3g(0.09モル)、35%トリアリルアミン硫酸塩水溶液1.0g及びイオン交換水217gを仕込み、硫酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを34.1g(0.48モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)及び次亜リン酸ナトリウムを640mg含む水溶液87gを、3時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、硫酸でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0047】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン硫酸塩の反応率は96%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%の水溶液で、pH1.5、粘度74psであった。

【0048】実施例7

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルメチルアミン塩酸塩水溶液26.6g(0.09モル)、35%トリアリルアミン塩酸塩水溶液1.0g及びイオン交換水218gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを34.1g(0.48モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)及び次亜リン酸ナトリウムを510mg含む水溶液87gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸

13

でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0049】未反応モノマーの定量により、ジアリルメチルアミン塩酸塩の反応率は95%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%の水溶液で、pH1.5、粘度56psであった。

【0050】実施例8

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン塩酸塩水溶液24.1g(0.09モル)、35%トリアリルアミン塩酸塩水溶液1.0g及びイオン交換水212gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを34.1g(0.48モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)及び次亜リン酸ナトリウムを640mg含む水溶液87gを、4時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0051】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン塩酸塩の反応率は95%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%の水溶液で、pH1.5、粘度21psであった。

【0052】実施例9

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液14.6g(0.05モル)、35%トリアリルアミン硫酸塩水溶液0.8g及びイオン交換水60gを仕込み、硫酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム340mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g(0.4モル)、アクリル酸を3.6g(0.05モル)及び次亜リン酸ナトリウムを1060mg含む水溶液83gを、3時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、硫酸でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0053】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン硫酸塩の反応率は95%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH1.5、粘度79psであった。

【0054】実施例10

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルメチルアミン塩酸塩水溶液14.8g(0.05モル)、35%トリアリルアミン塩酸塩水溶液0.8g及びイオン交換水60gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム340mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、

14

アクリルアミドを28.4g(0.4モル)、アクリル酸を3.6g(0.05モル)及び次亜リン酸ナトリウムを790mg含む水溶液83gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0055】未反応モノマーの定量により、ジアリルメチルアミン塩酸塩の反応率は98%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH1.5、粘度45psであった。

【0056】実施例11

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液14.6g(0.06モル)及びイオン交換水80gを仕込み、硫酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が70℃になるまで昇温した。過硫酸カリウム680mgを添加し、内温を70~80℃に保ちながら、アクリルアミドを36.3g(0.51モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)、次亜リン酸ナトリウムを250mg及びメチレンビスアクリルアミドを280mg含む水溶液89gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、硫酸でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0057】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン硫酸塩の反応率は97%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH1.5、粘度31psであった。

【0058】比較例1

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液29.2g(0.1モル)及びイオン交換水144gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が65℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム320mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、25%アクリルアミド水溶液113.7g(0.4モル)を、3時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温して、反応を完結した。

【0059】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン硫酸塩の反応率は94%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%の水溶液で、pH3.3、粘度25psであった。

【0060】比較例2

実施例1で用いたのと同じ装置に、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチルによる四級化物12.5g(0.06モル)、アクリルアミド24.2g(0.34モル)、イオン交換水200g及びイソプロピルアルコール7.3gを仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム210mgを添加し、60℃で4

15

時間保温して、反応を完結させた。

【0061】未反応モノマーの定量により、ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物の反応率は99%、アクリルアミドの反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%で、pH3.2、粘度37psであった。

【0062】比較例3

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン塩酸塩水溶液14.4g(0.05モル)及びイオン交換水165gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸アンモニウム260mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを36.7g(0.52モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)及び次亜リン酸ナトリウムを640mg含む水溶液127gを、3時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸でpH1.5に調整して、反応を完結した。

【0063】未反応モノマーの定量により、ジアリルアミン塩酸塩の反応率は93%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分25%の水溶液で、pH1.5、粘度52psであった。

【0064】比較例4

実施例1で用いたのと同じ装置に、ジメチルアミノプロピルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物4.4g(0.02モル)、アクリルアミド25.6g(0.36モル)、アクリル酸1.4g(0.02モル)、イオン交換水171g及びイソプロピルアルコール6.9gを仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温が60℃になるまで昇温した。過硫酸ア*

16

*ンモニウム190mgを添加し、60℃で4時間保温して、反応を完結させた。

【0065】未反応モノマーの定量により、ジメチルアミノプロピルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物の反応率は99%、アクリルアミドの反応率は99%以上、アクリル酸の反応率は99%以上であった。生成物はポリマー成分15%で、pH4.7、粘度42psであった。

【0066】以上の実施例1~11及び比較例1~4の結果を表1にまとめた。なお、表中にある略号の意味は次のとおりである。

【0067】A：ジアリルアミン系化合物又はカチオン性モノマー

DADMAC：ジアリルジメチルアンモニウムクロライド

DAMAC：ジアリルメチルアミン塩酸塩

DAAC：ジアリルアミン塩酸塩

DAAS：ジアリルアミン硫酸塩

QDMM：ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物

QDMPM：ジメチルアミノプロピルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物

B：アクリルアミド系化合物

AAm：アクリルアミド

C：不飽和カルボン酸系化合物

AA：アクリル酸

X：架橋性ビニルモノマー

TAAS：トリアリルアミン硫酸塩

TAAC：トリアリルアミン塩酸塩

MBAm：メチレンビスアクリルアミド

【0068】

【表1】

	主体モノマー (モル%)			架橋性 モノマー (モル%)	生成物		反応率 (%)		
	A	B	C		濃度 (%)	粘度 (ps)	A	B	C
実施例1	DAAS (20)	AAm(80)	—	TAAS(0.3)	15	32	95	≥99	—
" 2	DADMAC(20)	AAm(80)	—	TAAC(0.3)	25	68	99	≥99	—
" 3	DAAS (30)	AAm(70)	—	TAAS(0.3)	25	25	93	≥99	—
" 4	DADMAC(30)	AAm(70)	—	TAAC(0.3)	25	33	99	≥99	—
" 5	DAAS (20)	AAm(80)	—	MBAm(0.3)	25	74	94	≥99	—
" 6	DAAS (15)	AAm(80)	AA(5)	TAAS(0.3)	15	74	96	≥99	≥99
" 7	DAMAC(15)	AAm(80)	AA(5)	TAAC(0.3)	15	56	95	≥99	≥99
" 8	DAAC (15)	AAm(80)	AA(5)	TAAC(0.3)	15	21	95	≥99	≥99
" 9	DAAS (10)	AAm(80)	AA(10)	TAAS(0.3)	25	79	95	≥99	≥99
" 10	DAMAC(10)	AAm(80)	AA(10)	TAAC(0.3)	25	45	98	≥99	≥99
" 11	DAAS (10)	AAm(85)	AA(5)	MBAm(0.3)	25	31	97	≥99	≥99
比較例1	DAAS (20)	AAm(80)	—	—	15	25	94	≥99	—

17	18
" 2 QDMM (15) AAm(85) — — 15 37 99 ≥99 —	
" 3 DAAC (9) AAm(86) AA(5) — 25 52 93 ≥99 ≥99	
" 4 QDMPM(5) AAm(90) AA(5) — 15 42 99 ≥99 ≥99	

* 架橋性モノマーの量は、主体モノマーA～Cの合計に対するモル%

【0069】応用例1

カナディアン・スタンダード・フリーネス410ccの段ボール古紙パルプを3%濃度で含む水性スラリーに硫酸アルミニウムを0.5%添加混合し、次いで実施例1～11及び比較例1～4で得られた共重合体水溶液を、それぞれ固形分換算で0.5%ずつ添加混合した。1分間攪拌後、パルプスラリー濃度を0.3%に希釈し、JIS P 8121に従って、カナディアン・スタンダード・フリーネステスターを用いて汙水度を測定した。その結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

共重合体	汙水度 (cc)
実施例1	580
実施例2	520
実施例3	540
実施例4	540
実施例5	525
実施例6	565
実施例7	560
実施例8	550
実施例9	550
実施例10	545
実施例11	545
比較例1	510
比較例2	455
比較例3	480
比較例4	485
ブランク	430

【0071】応用例2

応用例1で用いたのと同じパルプ系に硫酸アルミニウムを0.5%添加混合し、次いで実施例6～11及び比較例2～4で得られた共重合体水溶液をそれぞれ固形分換算で0.6%ずつ添加混合した。1分間攪拌後、パルプスラリー濃度を1%に希釈し、TAPPI 標準型手抄き装置で抄紙し、脱水プレス後110℃で4分間乾燥して、米坪量120±2g/m²の手抄き紙を得た。各試料につき、JIS P 8112に従って比破裂強さを、また JIS P 8126 に従って比圧縮強さを測定した。それらの結果を表3に示す。

*【0072】

【表3】

	共重合体	比破裂強さ	比圧縮強さ
10	実施例6	4.05	17.0
	実施例7	4.01	16.7
	実施例8	3.99	16.6
	実施例9	3.78	16.1
	実施例10	3.72	15.9
	実施例11	3.72	16.0
20	比較例2	2.85	14.2
	比較例3	3.63	15.9
	比較例4	3.51	15.8
	ブランク	2.58	11.8

【0073】実施例12

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液29.2g (0.1モル)、ジビニルベンゼン0.2g及びイオン交換水153gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を65℃に昇温した。過硫酸アンモニウム770mgを添加し、内温を60～70℃に保ちながら、50%アクリルアミド水溶液56.9g (0.4モル)、ポリアミドエビハロヒドリン樹脂の25%水溶液である“スミレズレジン 675”〔住友化学工業(株)製〕1.7g、及び1%次亜リン酸ナトリウム水溶液50.5gを、並行してそれぞれ3時間かけて反応系内に滴下した。その後60～70℃で5時間保温して、ポリマー成分濃度15%、pH3.1、粘度32psの樹脂水溶液を得た。

【0074】実施例13

40 実施例1で用いたのと同じ装置に、60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液27.0g (0.1モル)、ジビニルベンゼン0.3g及びイオン交換水75gを仕込み、塩酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を65℃に昇温した。過硫酸アンモニウム770mgを添加し、内温を60～70℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g (0.4モル)、“スミレズレジン 675”を固形分として0.5g及び次亜リン酸ナトリウムを370mg含む水溶液79gを、4時間かけて反応系内に滴下した。その後60～70℃で5時間保温して、ポリマー成

*50

19

分濃度25%、pH3.2、粘度68psの樹脂水溶液を得た。

【0075】実施例14

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液43.9g(0.15モル)、ジビニルベンゼン0.7g及びイオン交換水73gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を65℃に昇温した。過硫酸アンモニウム540mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを24.9g(0.35モル)、平均重合度約500のポリビニルアルコールである“PVA-105”〔株〕クラレ製〕を1.0g及び次亜リン酸ナトリウムを850mg含む水溶液76gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温して、ポリマー成分濃度25%、pH3.0、粘度25psの樹脂水溶液を得た。

【0076】実施例15

実施例1で用いたのと同じ装置に、60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液40.4g(0.15モル)、ジビニルベンゼン0.7g及びイオン交換水53gを仕込み、塩酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を65℃に昇温した。過硫酸アンモニウム540mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、50%アクリルアミド水溶液49.8g(0.35モル)、“PVA-105”の10%水溶液10.0g、及び1.3%次亜リン酸ナトリウム水溶液50.7gを、並行してそれぞれ4時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温して、ポリマー成分濃度25%、pH3.4、粘度33psの樹脂水溶液を得た。

【0077】実施例16

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液29.2g(0.1モル)及びイオン交換水40gを仕込み、硫酸でpH3.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を75℃に昇温した。過硫酸カリウム880mgを添加し、内温を70~80℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g(0.4モル)、メチレンビスアクリルアミドを380mg及び“PVA-105”を0.9g含む水溶液57g、並びに1%次亜リン酸ナトリウム水溶液50.5gを、並行してそれぞれ5時間かけて反応系内に滴下した。その後70~80℃で5時間保温して、ポリマー成分濃度25%、pH2.9、粘度74psの樹脂水溶液を得た。

【0078】実施例17

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液26.3g(0.09モル)、ジビニルベンゼン0.2g及びイオン交換水224gを仕込み、硫酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を60℃に昇温した。

20

過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを34.1g(0.48モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)、“スミレーズレジン 675”を固形分として1.0g及び次亜リン酸ナトリウムを640mg含む水溶液87gを、3時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、硫酸でpH1.5に調整して、ポリマー成分濃度15%、粘度74psの樹脂水溶液を得た。

【0079】実施例18

10 実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルメチルアミン塩酸塩水溶液26.6g(0.09モル)、ジビニルベンゼン0.4g及びイオン交換水223gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を60℃に昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを34.1g(0.48モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)、“スミレーズレジン 675”を固形分として1.0g及び次亜リン酸ナトリウムを510mg含む水溶液87gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸でpH1.5に調整して、ポリマー成分濃度15%、粘度56psの樹脂水溶液を得た。

【0080】実施例19

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン塩酸塩水溶液24.1g(0.09モル)、ジビニルベンゼン0.2g及びイオン交換水218gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を60℃に昇温した。過硫酸アンモニウム570mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを34.1g(0.48モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)、“PVA-105”を1.0g及び次亜リン酸ナトリウムを640mg含む水溶液87gを、4時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸でpH1.5に調整して、ポリマー成分濃度15%、粘度21psの樹脂水溶液を得た。

【0081】実施例20

40 実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液14.6g(0.05モル)、ジビニルベンゼン0.4g及びイオン交換水63gを仕込み、硫酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有としたあと、内温を60℃に昇温した。過硫酸アンモニウム340mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g(0.4モル)、アクリル酸を3.6g(0.05モル)、“スミレーズレジン 675”を固形分として0.4g及び次亜リン酸ナトリウムを1060mg含む水溶液83gを、3時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、硫酸でpH1.5に調整して、ポリマー成分濃度25%、粘度79psの樹脂水溶液を得た。

50

21

【0082】実施例21

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルメチルアミン塩酸塩水溶液14.8g(0.05モル)及びイオン交換水63gを仕込み、塩酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有とし、内温を60℃に昇温した。過硫酸アンモニウム440mgを添加し、内温を60~70℃に保ちながら、アクリルアミドを28.4g(0.4モル)、アクリル酸を3.6g(0.05モル)、メチレンビスアクリルアミドを0.8g、“スミレズレジン 675”を固形分として0.8g及び次亜リン酸ナトリウムを790mg含む水溶液83gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、塩酸でpH1.5に調整して、ポリマー成分濃度25%、粘度4.5psの樹脂水溶液を得た。

【0083】実施例22

実施例1で用いたのと同じ装置に、50%ジアリルアミン硫酸塩水溶液14.6g(0.06モル)及びイオン交換水85gを仕込み、硫酸でpH2.0に調整した。次に、窒素ガスで装置内の空気を置換して酸素不含有とし、内温を70℃に昇温した。過硫酸カリウム740mgを添加し、内温を70~80℃に保ちながら、アクリルアミドを36.3g(0.51モル)、アクリル酸を2.2g(0.03モル)、メチレンビスアクリルアミドを1.9g、“PVA-105”を1.0g及び次亜リン酸ナトリウムを250mg含む水溶液89gを、5時間かけて反応系内に滴下した。その後60~70℃で5時間保温し、硫酸でpH1.5に調整して、ポリマー成分濃度25%、粘度3.1psの樹脂水溶液を得た。

*

22

*【0084】以上の実施例12~22の結果を表4にまとめた。なお、表中にある略号の意味は次のとおりである。

【0085】A:ジアリルアミン系化合物又はカチオン性モノマー

DADMAC:ジアリルジメチルアンモニウムクロライド

DAMAC:ジアリルメチルアミン塩酸塩

DAAC:ジアリルアミン塩酸塩

DAAS:ジアリルアミン硫酸塩

10 QDMM:ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物

QDMPM:ジメチルアミノプロピルメタクリレートの塩化メチルによる四級化物

B:アクリルアミド系化合物

AAm:アクリルアミド

C:不飽和カルボン酸系化合物

AA:アクリル酸

X:架橋性ビニルモノマー

DVB:ジビニルベンゼン

20 MBAm:メチレンビスアクリルアミド

E:高分子系連鎖移動剤

SRZ675:“スミレズレジン 675”〔住友化学工業(株)製、ポリアミドエビハロヒドリン樹脂の25%水溶液、ただし表中では固形分量で表示〕

PVA105:“PVA-105”〔(株)クラレ製、重合度約500のポリビニルアルコール〕

【0086】

【表4】

	モノマー組成			架橋性 モノマー (モル%)	高分子系 連鎖移動剤 (重量%・)	生成物	
	(モル%)					濃度 (%)	粘度 (ps)
	A	B	C				

実施例12	DAAS (20)	AAm(80)		DVB (0.3)	SRZ675(1.0)	15	32
実施例13	DADMAC(20)	AAm(80)		DVB (0.5)	SRZ675(1.0)	25	68
実施例14	DAAS (30)	AAm(70)		DVB (1.0)	PVA105(2.0)	25	25
実施例15	DADMAC(30)	AAm(70)		DVB (1.0)	PVA105(2.0)	25	33
実施例16	DAAS (20)	AAm(80)		MBAm(0.5)	PVA105(2.0)	25	74
実施例17	DAAS (15)	AAm(80)	AA(5)	DVB (0.3)	SRZ675(2.0)	15	74
実施例18	DAMAC(15)	AAm(80)	AA(5)	DVB (0.5)	SRZ675(2.0)	15	56
実施例19	DAAC (15)	AAm(80)	AA(5)	DVB (0.3)	PVA105(2.0)	15	21
実施例20	DAAS (10)	AAm(80)	AA(10)	DVB (0.5)	SRZ675(1.0)	25	79
実施例21	DAMAC(10)	AAm(80)	AA(10)	MBAm(1.0)	SRZ675(2.0)	25	45
実施例22	DAAS (10)	AAm(85)	AA(5)	MBAm(2.0)	PVA105(2.0)	25	31

* 架橋性モノマーの量は、主体モノマーA~Cの合計に対するモル%

** 連鎖移動剤の量は、モノマーの合計に対する重量%

【0087】応用例3

※50※実施例12~22及び比較例1~4で得られたそれぞれ

23

の共重合体水溶液を用いて、応用例1と同様の実験を行った。結果を表5に示す。なお、比較例1～4で得られたそれぞれの共重合体水溶液を用いた実験及びブランクの実験は、応用例1とは別の時期に行ったため、表2の値とは若干異なっている。

【0088】

【表5】

共重合体	汙水度 (cc)
実施例12	565
実施例13	520
実施例14	515
実施例15	525
実施例16	540
実施例17	580
実施例18	575
実施例19	570
実施例20	550
実施例21	530
実施例22	525
比較例1	495
比較例2	445
比較例3	475
比較例4	480
ブランク	420

【0089】応用例4

実施例17～22及び比較例2～4で得られたそれぞれの共重合体水溶液を用いる以外は、応用例2と同様の操作で、米坪量 $120 \pm 2 \text{ g/m}^2$ の手抄き紙を得た。各試料につき、JIS P 8112 に従って破裂強さを、また JIS

24

P 8126 に従って圧縮強さを測定した。それらの結果を表6に示す。なお、比較例2～4で得られたそれぞれの共重合体水溶液を用いた実験及びブランクの実験は、応用例2とは別の時期に行ったため、表3の値と正確に対応するものではない。

【0090】

【表6】

	破裂強度 (kg/cm ²)	圧縮強度 (kg)
10		
実施例17	3.79	17.7
実施例18	3.65	17.3
実施例19	3.50	17.4
実施例20	3.59	16.7
実施例21	3.74	16.2
実施例22	3.54	16.6
20		
比較例2	2.63	14.2
比較例3	3.07	15.0
比較例4	3.09	15.2
ブランク	2.36	11.6

【0091】

【発明の効果】本発明による製紙用添加剤は、比較的高分子量の共重合体となり、しかもその水溶液の粘度があまり高くないので、これを水性パルプスラリーに添加し、抄紙して得られる紙又は板紙は、地合の乱れなどを引き起こすことなく、高い紙力増強効果を発揮する。

30 またこの製紙用添加剤は、汙水性の向上や填料の歩留りにも高い効果を発揮する。さらに本発明によれば、かかる製紙用添加剤として有用な水溶性共重合体を、工業的に製造することができる。